

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 854 149 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(51) Int Cl.7: **C07H 1/00**

(21) Anmeldenummer: **97123040.4**

(22) Anmeldetag: **31.12.1997**

(54) Verfahren zur Hydrierung von Zuckern mittels eines Schalenkatalysators

Process for the hydrogenation of sugars using a shell type catalyst

Procédé d'hydrogénation de sucres avec un catalyseur en coquille

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK FI FR GB IE NL

(30) Priorität: **16.05.1997 DE 19720496**
17.01.1997 DE 19701440

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.07.1998 Patentblatt 1998/30

(73) Patentinhaber: **SÜDZUCKER**
AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT
68165 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Degelmann, Hanspeter**
67549 Worms (DE)

• **Kowalczyk, Jörg, Dr.**
67248 Bockenheim (DE)

• **Kunz, Markwart, Dr.**
67550 Worms (DE)

• **Schüttenhelm, Matthias, Dr.**
67550 Worms (DE)

(74) Vertreter: **Schrell, Andreas, Dr. et al**
Gleiss & Grosse,
Patentanwaltskanzlei,
Maybachstrasse 6 A
70469 Stuttgart (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-B- 0 625 578 DE-A- 2 362 552
DE-A- 4 335 360 GB-A- 430 576
GB-A- 801 732 GB-A- 989 532

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 854 149 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Zuckern oder Zuckergemischen zu Zuckeralkoholen oder Zuckeralkoholgemischen, wobei die Zucker oder Zuckergemische in wässriger Lösung unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators hydriert werden.

[0002] Aus der GB 989,532 A ist ein Verfahren zur Hydrierung von Lactose unter Verwendung von Raney-Nickel zur Gewinnung von Lactit bekannt. Ebenfalls ist die Hydrierung von Lactulose beschrieben.

[0003] Die GB 430,573 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Glycerin und Glycolen aus Polyolen, wobei beispielsweise ein Zuckeralkohol mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 200°C bis 300°C unter einem Druck von mindestens 70 Atmosphären in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise eines Nickel-Katalysators hydriert wird.

[0004] Die GB 801,732 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polyols, wobei ein entsprechender Zucker unter Druck in Gegenwart einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer aliphatischer Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und eines Nickel-Katalysators hydriert wird. Die Konzentration des aliphatischen Alkohols in der wässrigen Lösung beträgt etwa 70 bis 95 Gew.-%.

[0005] Darüber hinaus ist aus der DE 2 362 552 A ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Zuckern bei verbesserter Mannitausbeute bekannt. Als Zucker werden Invertzucker, Fructose, Glucose und Saccharose eingesetzt. Die Hydrierung wird in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators und eines Zusatzes, beispielsweise einer Zinkverbindung oder einer Magnesiumverbindung durchgeführt.

[0006] Aus der EP 0 152 779 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von 1-0- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit (im folgenden 1,1-GPM genannt) und 6-0- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (im folgenden 1,6-GPS genannt) aus 6-0- α -D-Glucopyranosyl-D-fructose (Isomaltulose, Palatinose[®]) bekannt. Gemäß dem beschriebenen Verfahren wird Isomaltulose bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur kontinuierlich im Festbettverfahren hydriert, wobei Katalysatoren aus Elementen der achten Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Nickel, Kobalt und Eisen, verwendet werden. Das Produkt der beschriebenen Verfahrensweise weist 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von ca. 1:1 auf.

[0007] Aus der DE 44 16 115 A1 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-GPS und 1,1-GPM aus Isomaltulose bekannt, wobei der in der EP 0 152 779 B1 beschriebene Katalysator zusätzlich Elemente der sechsten Nebengruppe des Periodensystems enthält. Auch in diesem Fall wurde eine Produktzusammensetzung von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von ca. 1:1 erhalten. Die DE 44 16 408 A1 und die DE 39 34 457 A1 beschreiben ebenfalls Verfahren zur Hydrierung von Zuckern, beispielsweise von Glucose, Xylose, Lactulose oder Maltose. Die für die Hydrierungsreaktion verwendeten Katalysatoren sind trägerfreie Formkörper aus Elementen der achten und sechsten Nebengruppe des Periodensystems.

[0008] In Fällen, in denen bei der Hydrierung aus einem Edukt, wie zum Beispiel Isomaltulose, stereoisomere Produkte entstehen können, ist es häufig aus verfahrens- und anwendungstechnischen Gründen wünschenswert, die Stereoselektivität der Reaktion so einzustellen, daß ein bestimmtes Verhältnis der Produkte zueinander erhalten wird. Die Entwicklung von Verfahren, die zu einer bestimmten, bisher nicht erhältlichen Produktzusammensetzung führen, ist daher wünschenswert. Zudem sind die bekannten Verfahren hinsichtlich ihrer Verfahrensführung, der Handhabbarkeit der verwendeten Katalysatoren und der Verfahrenskosten verbesserungsfähig.

[0009] Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht also darin, ein Verfahren zur Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile überwindet und/oder im Fall stereoisomerer Hydrierungsprodukte zu bisher nicht erhältlichen Produktzusammensetzungen führt.

[0010] Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem wird durch die Bereitstellung eines Verfahrens gemäß Hauptanspruch gelöst. Die Erfindung sieht also insbesondere vor, ein Verfahren zur Hydrierung von Zuckern oder Zuckergemischen zu Zuckeralkoholen oder Zuckeralkoholgemischen bereitzustellen, wobei die Zucker oder Zuckergemische in wässriger Lösung unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasserstoff unter Verwendung eines ein Gemisch aus einem reinen Raney-Metall und einer Raney-Metallegierung enthaltenden Schalenkatalysators hydriert werden und wobei der Schalenkatalysator einen katalytisch weitgehend inaktiven und als Träger wirkenden Kern sowie eine katalytisch aktive Schale aufweist.

[0011] Mittels eines derartigen Verfahrens lassen sich bevorzugt Xylose zu Xylit, Isomaltose zu 1,6-GPS, Glucose zu Sorbit, Lactose zu Lactit, Maltose zu Maltit und Stärkehydrolysate zu den entsprechenden Zuckeralkoholen hydrieren, wobei in vielen Fällen, insbesondere den Aldosen, ein besonders einheitliches und an Nebenprodukten, Isomeren oder Abbauprodukten armes Produkt erhalten wird.

[0012] In besonders vorteilhafter Weise ermöglicht es die erfindungsgemäße Vorgehensweise in Fällen, in denen aus einem Edukt unterschiedliche stereoisomere Produkte aus der Hydrierungsreaktion hervorgehen, wie es bei Ketosen der Fall ist, eine von der herkömmlicherweise erhaltenen Produktzusammensetzung abweichende Zusammensetzung zu erhalten.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform führt das erfindungsgemäße Verfahren bei der Hydrierung der nachstehend genannten Zucker, sofern es sich bei Ketosen um Fructose oder Fructose-Derivate handelt, zu einem

vergleichsweise erhöhten Anteil des Sorbit-Epimers und einem verminderten Anteil des Mannit-Epimers im Produkt. Die Erfindung sieht also in einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung vor, Isomaltulose zu hydrieren, wobei sich eine von der zu erwartenden Produktzusammensetzung von ca. 50 Gew.-% 1,1-GPM zu 50 Gew.-% 1,6-GPS abweichende Zusammensetzung ergibt, insbesondere in einer bevorzugten Ausführung eine Zusammensetzung mit einem verminderten 1,1-GPM- (Mannit-Epimer) und einem erhöhten 1,6-GPS-(Sorbit-Epimer)Anteil im Produkt. Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß möglich und besonders bevorzugt, Zuckergemische, wie zum Beispiel ein auch in der EP 62 55 78 B1 beschriebenes Gemisch aus Isomaltulose und Trehalulose sowie gegebenenfalls Glucose, Fructose und anderen Oligosacchariden zu hydrieren. Die Erfindung führt in diesem Fall in bevorzugter Ausführungsform bei der Hydrierung zu einem erhöhten Anteil der Sorbit-Epimeren (1,1-GPS, 1,6-GPS) und einem verminderten Anteil der Mannit-Epimeren (1,1-GPM) im Produkt. In der oben aufgezeigten bevorzugten Ausführungsform führt die Erfindung bei der Hydrierung weiterer nachstehend genannter Zucker zu einem vergleichsweise erhöhten Anteil des Sorbit-Epimers und einem verminderten Anteil des Mannit-Epimers im Produkt. Die Erfindung führt beispielhaft bei der Hydrierung von Fructose in einer bevorzugten Ausführungsform zu einem erhöhten Sorbit-Anteil (Sorbit-Epimer) oder bei der Hydrierung von Lactulose in einer bevorzugten Weise zu einem geringfügig erhöhten Lactit-Gehalt (3-O-β-D-Galactopyranosyl-D-sorbit) (Sorbit-Epimer).

[0014] In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform führt die Erfindung bei der Hydrierung, beispielsweise der nachstehend genannten Zucker, zu einem im Vergleich zu bei dieser Reaktion eingesetzten Standard-Katalysatoren erhöhten Anteil des Mannit-Epimers und einem verminderten Anteil des Sorbit-Epimers im Produkt. Die Erfindung kann in vorteilhafter Weise demgemäß beispielhaft zur Hydrierung von Trehalulose zu 1,1-GPM und 1-0-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1-GPS), und Maltulose zu 3-0-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit sowie 4-0-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (Maltit) eingesetzt werden. Hierbei ergeben sich, insbesondere im Fall von Trehalulose, in bevorzugter Ausführungsform ein vergleichsweise erhöhter 1,1-GPM-Anteil und im Fall von Maltulose ein erhöhter Anteil des analogen Mannit-Epimers (1,3-GPM).

[0015] Als Mannit- und Sorbit-Epimeren werden die Zuckeralkohol-Stereoisomeren bezeichnet, die bei der Hydrierung des prochiralen Carbonyl-Kohlenstoffatoms der Ketose beziehungsweise Fructose oder glycosylsubstituierten Fructose oder Ketose (Isomaltulose, Trehalulose usw.) entstehen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Mannit-Epimer ein Epimer verstanden, das die Konstitution der Polyolkette der, gegebenenfalls glycosylsubstituierten, D-Mannose aufweist. Unter einem Sorbit-Epimer wird ein Epimer verstanden, das die Konstitution der Polyolkette der, gegebenenfalls glycosylsubstituierten, D-Glucose aufweist.

[0016] Der erfindungsgemäß einzusetzende Schalenkatalysator enthält eine Raney-Metallegierung und ein reines Raney-Metall, wobei letzteres als Binder für die Raney-Metallegierung dient. Der Katalysator wird hergestellt, indem eine Raney-Metallegierung mit einem reinen Raney-Metall, beispielsweise als Pulver, gegebenenfalls zusammen mit Schmiermitteln, Verformungshilfsstoffen, Plastifizierungsmitteln und Porenbildnern homogenisiert und geformt wird, wobei für den Formbildungsprozeß Extrusion oder Verpressen in Betracht kommen können. Die Formkörper werden gegebenenfalls bei Temperaturen zwischen 80° C und 120° C getrocknet. Anschließend wird eine Calcinierung bei Temperaturen unter 850° C, vorzugsweise zwischen 500° C und 700° C, durchgeführt. Die auf diese Weise gebildeten Katalysatorvorläufer weisen eine homogene Struktur auf und werden anschließend mit Natriumhydroxidlösung, beispielsweise einer 20 %igen, 80° C warmen Natriumhydroxidlösung, zwei Stunden behandelt und aktiviert. Die Aktivierung führt zu einer 0,05 bis 1,0 mm dicken aktivierten, ausgelaugten Schale, die katalytisch aktiv ist. Der Kern des Katalysators wird nicht ausgelaugt und ist weitgehend katalytisch inaktiv, bildet gleichsam also den Träger der aktiven Schale.

[0017] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen als reine Raney-Metalle Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen in Betracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Raney-Metallegierung aus einem Raney-Metall wie Nickel, Kobalt, Kupfer oder Zink mit einer auslaugbaren Legierungskomponente, wie Aluminium, Zinn oder Silicium bevorzugt. Das Gewichts-Verhältnis des Raney-Metalls zu der auslaugbaren Legierungskomponente kann zwischen 30:70 bis 70:30 liegen. Das Gewichts-Verhältnis der Raney-Metallegierung zu dem reinen Raney-Metall kann zwischen 100:20 bis 100:0,5 liegen. Dabei sollte die Partikelgröße des reinen Raney-Metalls, also des Binders, kleiner als die Partikelgröße der Metallegierung sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bestehen 99 Gew.-% des Katalysatorvorläufers aus dem reinen Raney-Metall und der Raney-Metallegierung.

[0018] Die Zusammensetzung und Herstellungsweise des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysators ist in der DE 43 35 360 A1 beschrieben, auf deren Inhalt, insbesondere im Hinblick auf die Katalysatorzusammensetzung und Herstellungsweise, hiermit Bezug genommen wird.

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der erfindungsgemäß verwendete Katalysator ein Porenvolumen bis 0,5 cm³/g, insbesondere von 0,03 bis 0,06 cm³/g auf. Die Überprüfung des Porenvolumens kann mittels Messung der Wasseraufnahmekapazität nach Deaktivierung des Katalysators mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Die Dichte des Katalysators beträgt erfindungsgemäß bevorzugt 1,3 bis 5,5 g/cm³.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, daß der Katalysator eine Druckfestigkeit von mehr als 200 N, besonders bevorzugt von mehr als 300 N, aufweist.

[0021] Die Erfindung sieht auch vor, daß die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren eine BET-Oberfläche von 1 bis 50 m²/g, bevorzugt 1 bis 25 m²/g, aufweisen. Die Bestimmung der BET- Oberfläche kann gemäß des Verfahrens von Brunauer, Emmet und Teller (DIN 66132) durchgeführt werden.

[0022] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren können dotiert sein, das heißt, sie können neben den reinen Raney-Metallen und Raney-Metallegierungen, bezogen auf den Formkörper, bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-%, anderer Metalle enthalten. Diese Metalle umfassen beispielsweise Chrom, Kobalt, Titan, Platin, Eisen, Tantal, Molybdän oder Ruthenium.

[0023] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren können im Extrusionsverfahren hergestellt werden. Die Erfindung sieht vorzugsweise vor, dass die Katalysatoren durch Verpressen von Pulver unter hohem Druck hergestellt werden, wobei gegebenenfalls zur Verbesserung des Haftvermögens der Metallpartikel auch Graphit und/oder Klebstoff in Mengen unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Katalysatorgewicht, eingesetzt werden können. Zusätzlich können Schmiermittel, Porenbildner, Verformungshilfsstoffe, Plastifizierer etc., die zur Formausbildung zugesetzt werden, enthalten sein. Die Katalysatoren können in Form von Kugeln, Tabletten, Granulaten, Stäbchen, jeweils mit oder ohne Bohrungen, ausgeführt sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Katalysatoren als Pulverkatalysatoren, beispielsweise im Suspensionsverfahren, einzusetzen.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet als Edukt vorzugsweise Glucose, Fructose, Xylose, Lactose, Maltose, Isomaltose, Lactulose, Trehalulose, Maltulose, Isomaltulose, Leucrose, Stärkehydrolysate, Fructooligosaccharide oder Gemische davon. Die Zucker können flüssig oder auch als kristalline Produkte eingesetzt werden. Das Edukt wird gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in entmineralisiertem Wasser gelöst, wobei eine 10 bis 70 gew.-%ige, insbesondere 15 bis 50 gew.-%ige, bevorzugt 40 gew.-%ige Lösung (bezogen auf Trockensubstanz), eingestellt wird. Der pH-Wert liegt bevorzugt in einem Bereich von 3,0 bis 12,0. Der pH-Wert kann beispielsweise durch Zugabe von wasserlöslichen, basisch reagierenden Verbindungen, wie Alkalicarbonaten oder Ammoniak in wässriger Lösung, oder sauer reagierenden Verbindungen, wie Zuckersäuren, Sorbinsäure oder Zitronensäure, auf den gewünschten pH-Wert eingestellt werden.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, die Hydrierung mit reinem Wasserstoff durchzuführen, der auf einen Druck von 50 bis 450 bar, bevorzugt 150 bis 300 bar, vorkomprimiert wird. Das stöchiometrische Verhältnis von zu reduzierendem Saccharid zu Wasserstoff beträgt vorzugsweise 1 zu größer 3, besonders bevorzugt 1 zu 7. Die Hydrierung kann in besonders bevorzugter Weise kontinuierlich im Festbettverfahren oder halb-kontinuierlich durchgeführt werden. Dabei kann in bekannter Weise ein Gleichstrom- oder ein Gegenstromverfahren eingesetzt werden. Die Erfindung sieht jedoch auch vor, daß die Hydrierung im Suspensionsverfahren durchgeführt wird oder in der Art, daß der Katalysator in einem Katalysatorkorb fest angeordnet ist.

[0026] Für das Suspensionsverfahren, das entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird, kann der Katalysator als Pulver oder in Form der pulverisierten Formkörper eingesetzt werden.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in einem beispielsweise als Hochdruckrohr aus Stahl ausgeführten Hydrierreaktor durchgeführt, wobei der Hydrierreaktor ganz oder teilweise mit dem trägerfreien oder trägergebundenen Katalysator gefüllt ist. Es kann auch vorgesehen sein, den Katalysator in einem Katalysatorkorb anzuordnen. Die Erfindung umfaßt selbstverständlich auch die Verwendung von Hydrierreaktoren, die beispielsweise aus verschiedenen Einzelreaktoren aufgebaut sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, in dem Hydrierreaktor Rührvorrichtungen vorzusehen, mit Hilfe derer die Edukte und das Hydriergas besser miteinander in Kontakt gebracht werden können.

[0028] Die Hydrierung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 60° C bis 150° C, vorzugsweise von 70° C bis 120° C, vorgenommen.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zur Gewinnung von Zuckeralkoholen oder Zuckeralkoholgemischen in einer Reinheit von bis über 99 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse. Es ist möglich, den Gehalt an nicht umgesetzten Zuckern oder Zuckergemischen auf Werte von 0,2 Gew.-% oder weniger zu senken.

[0030] In vorteilhafter Weise kann die Zusammensetzung stereoisomere Produkte enthaltender Produktzusammensetzungen gezielt gesteuert werden, indem die Hydrierung des Edukts unter Berücksichtigung eines einzustellenden stöchiometrischen Verhältnisses von Wasserstoff zu Edukt durchgeführt wird. Eine Erhöhung des stöchiometrischen Wasserstoff/Edukt-Verhältnisses führt in einer bevorzugten Ausführungsform zu einer Erniedrigung des Mannit-/Sorbit-Epimer-Verhältnisses, das heißt, es wird mehr Sorbit-Epimer gebildet und umgekehrt. Das Wasserstoff/Edukt-Verhältnis läßt sich über die eingesetzte Wasserstoffmenge oder den Edukt-Durchsatz steuern.

[0031] Die Erfindung wird anhand der folgenden Figuren und der dazugehörigen Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 einen erfindungsgemäß verwendeten Hydrierreaktor in schematischer Darstellung;

Figur 2 eine graphische Darstellung der Produktbildung in Abhängigkeit von der Zeit zum Beispiel 1.

Figur 3 eine graphische Darstellung der Abhängigkeit des 1,1-GPM/1,6-GPS-Verhältnisses in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis Wasserstoff/Isomaltulose (Palatinose[®]).

Beispiel 1 :

Hydrierung von Isomaltulose mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und eines Schalen-Raney-Nickelkatalysators

[0032] In einem 750 ml Innenvolumen aufweisenden Hydrierreaktor 2 gemäß Figur 1 wurde im diskontinuierlichen Festbettverfahren Isomaltulose hydriert. Der Hydrierreaktor 2 enthält in einem Edelstahlrohr einen Katalysatorkorb 4 mit einem Innenvolumen von 133,9 cm³.

[0033] Im Katalysatorkorb 4 befinden sich 227,4 g (feucht) Katalysator. Der Katalysator ist in Form von 4 mm-Tabletten eingesetzt worden und wurde aus einer Nickel/Aluminiumlegierung (Ni:A1 gleich 53:47 Gew.-%) und reinem Nickel als Binder im Gewichtsverhältnis 100:15 hergestellt.

[0034] Als Porenbildner wurden 2,1 Gew.-% Wachsöl, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, zugesetzt. Nach Homogenisierung und Zwischentrocknung wurde bei 700°C calciniert (zwei Stunden). Die Druckfestigkeit nach dem Calcinieren lag bei 280 N. Nach Aktivierung mit 20%iger Natronlauge bei 80°C für zwei Stunden wurde eine Schalendicke von 0,3 mm und eine Druckfestigkeit von >300 N erhalten. Die aktivierten Katalysatoren wurden unter Wasser gelagert und in den Experimenten der Beispiele 1 bis 12 verwendet.

[0035] Der Hydrierreaktor 2 weist an seiner im Bodenbereich angeordneten Zentrierscheibe 6 ein unteres Wellenlager 8 auf. Das untere Wellenlager 8 sowie ein oberes Wellenlager 12 dienen der Lagerung einer Edelstahl-Rührwelle 10, die Rührflügel 14 trägt. Die Rührwelle 10 wird elektromagnetisch mittels des Rührmagneten 16 angetrieben. Die Figur 1 stellt ferner Strömungsunterbrecher 18 sowie einen Gasverteilungsflügel 20 dar.

[0036] In den Hydrierreaktor 2 werden 500 ml wässrige Eduktlösung, hier Isomaltulose-Lösung (30 Gew.-% Trockensubstanz), eingefüllt, über den Gasverteilungsflügel 20 Wasserstoff mit einem Druck von 150 bar und einer Rotationsgeschwindigkeit der Rührwelle 10 von 600 Umdrehungen pro Minute eingeleitet und eine Temperatur von 70° C eingehalten. Zu Beginn der Reaktion, nach 2, 3, 4, 5, 6 und 22 Stunden werden Proben der Reaktionslösung entnommen und auf ihren Gehalt an Isomaltulose, 1,1-GPM, 1,6-GPS, Mannit, Sorbit und Restsaccharid bestimmt.

[0037] Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und Figur 2 dargestellt:

Tabelle 1

| Probenbez. | Fructose % | Glucose % | Isomaltulose % | Trehalulose % | Isomaltose % | Rest % |
|----------------------|----------------|-----------|----------------|---------------|--------------|--------|
| Ausgangslsg. | 0,1 | 0,0 | 98,3 | 1,1 | 0,3 | 0,2 |
| Versuchsdauer in min | Isomaltulose % | 1,1-GPM % | 1,6-GPS % | Mannit % | Sorbit % | Rest % |
| 0 | 98,30 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,70 |
| 120 | 18,05 | 36,82 | 43,74 | 0,01 | 0,12 | 1,26 |
| 180 | 5,46 | 42,59 | 50,76 | 0,06 | 0,08 | 1,05 |
| 240 | 1,33 | 44,41 | 53,30 | 0,04 | 0,11 | 0,81 |
| 300 | 0,37 | 44,98 | 53,83 | 0,03 | 0,10 | 0,69 |
| 360 | 0,11 | 45,11 | 53,91 | 0,06 | 0,08 | 0,73 |
| 1320 | 0,05 | 45,22 | 54,02 | 0,05 | 0,09 | 0,57 |

[0038] Die Hydrierung von Isomaltulose (= Palatinose[®]) führt zu einer von der erwarteten 1:1 Produktzusammensetzung von 1,1-GPM- zu 1,6-GPS abweichenden Zusammensetzung. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem erhöhten Anteil von 1,6-GPS und einem verminderten Anteil von 1,1-GPM im Produkt (siehe auch Figur 2).

Beispiel 2:

Hydrierung von Isomaltulose

[0039] Die Verfahrensbedingungen und die Vorrichtung entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Es wurde jedoch nur eine Probe nach 22 Stunden entnommen. Das verwendete Edukt weist die in Tabelle 2 gezeigte Zusammen-

EP 0 854 149 B1

mensetzung auf (%-Angaben sind im folgenden, falls nicht anders angegeben, als Gew.-% zu verstehen):

Tabelle 2

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|----------------|---------------|
| 1 | Isomaltulose | 98,50 % a. TS |
| 2 | Trehalulose | 1,13 % a. TS |
| 3 | Isomaltose | 0,23 % a. TS |
| 4 | Isomelezitose | 0,08 % a. TS |
| 5 | Restsaccharide | 0,06 % a. TS |

[0040] Die Tabelle 3 verdeutlicht, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einer anderen Produktzusammensetzung führt, als ein ansonsten gleiches Verfahren, das jedoch mit einem Vergleichskatalysator durchgeführt wurde. Für das Vergleichsverfahren wurde ein trägerfreier Katalysator verwendet, der durch Tablettierung eines aktivierten Nickelpulvers hergestellt wurde. Die Tabletten weisen eine Zylinderhöhe von 5 mm und einen Durchmesser von 5 mm bei einer Druckfestigkeit von 147 N und einer inneren Oberfläche von 33 m²/g auf.

Tabelle 3

| (GPI: Glucopyranosyl-idit) | | | |
|----------------------------|--|---------------------|---------------|
| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
| 1 | 1,1-GPM | 49,09 % a. TS | 42,90 % a. TS |
| 2 | 1,6-GPS | 49,45 % a. TS | 56,33 % a. TS |
| 3 | GPI | 0,33 % a. TS | 0,05 % a. TS |
| 4 | Mannit | 0,05 % a. TS | 0,04 % a. TS |
| 5 | Sorbit | 0,11 % a. TS | 0,10 % a. TS |
| 6 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 0,97 % a. TS | 0,58 % a. TS |

[0041] Das Vergleichsverfahren führt zu einem nahezu 1:1 Verhältnis von 1,1-GPM und 1,6-GPS, während das erfindungsgemäße Verfahren zu einem erhöhten 1,6-GPS- und einem verminderten 1,1-GPM-Anteil im Produkt führt. Darüber hinaus wird ein hinsichtlich der Bildung von Abbau- und Nebenprodukten sowie Isomeren reineres Produkt erhalten als beim Vergleichsverfahren.

Beispiel 3:

Hydrierung eines Gemisches aus Isomaltulose und Trehalulose (bekannt aus EP 625 578 B1)

[0042] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0043] Das eingesetzte Edukt stellt ein Zuckergemisch der in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzung dar:

Tabelle 4

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|---------------|---------------|
| 1 | Fructose | 3,64 % a. TS |
| 2 | Glucose | 2,50 % a. TS |
| 3 | Saccharose | 0,06 % a. TS |
| 4 | Isomaltulose | 84,02 % a. TS |
| 5 | Trehalulose | 7,64 % a. TS |
| 6 | Isomaltose | 1,39 % a. TS |
| 7 | Isomelezitose | 0,38 % a. TS |

Tabelle 4 (fortgesetzt)

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|----------------|--------------|
| 8 | Restsaccharide | 0,37 % a. TS |

[0044] Die Hydrierung gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 5

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|---------------|
| 1 | 1,1-GPM | 46,52 % a. TS | 41,16 % a. TS |
| 2 | 1,6-GPS + 1,1-GPS | 46,41 % a. TS | 50,97 % a. TS |
| 3 | Mannit | 1,60 % a. TS | 1,62 % a. TS |
| 4 | Sorbit | 3,85 % a. TS | 4,44 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 1,62 % a. TS | 1,81 % a. TS |

[0045] Das Vergleichsverfahren führt zu einem ca. 1:1 Verhältnis von 1,1-GPM zu 1,1-GPS/1,6-GPS, während das erfindungsgemäße Verfahren zu einem erhöhten 1,6-GPS/-1,1-GPS- und einem verminderten 1,1-GPM-Anteil im Produkt führt.

Beispiel 4:

Hydrierung von Fructose

[0046] Die Verfahrensführung und die Vorrichtung entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0047] Die Hydrierung von Fructose (100 Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz) gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 6

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|---------------|
| 1 | Mannit | 48,55 % a. TS | 47,62 % a. TS |
| 2 | Sorbit | 48,55 % a. TS | 52,57 % a. TS |
| 3 | Idit | 0,81 % a. TS | 0,17 % a. TS |
| 4 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 2,09 % a. TS | 0,64 % a. TS |

[0048] Das Vergleichsverfahren führt zu einem Verhältnis von 1:1 von Mannit zu Sorbit, während das erfindungsgemäße Verfahren den Anteil von Sorbit im Produkt erhöht und den von Mannit vermindert.

Beispiel 5:

Hydrierung von Glucose

[0049] Die Verfahrensführung und die Vorrichtung entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0050] Die Hydrierung von Glucose (99,91 Gew.-% Glucose, 0,09 Gew.-% Restsaccharide, bezogen auf Trockensubstanz) gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 7

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|---------|---------------------|---------------|
| 1 | Sorbit | 97,46 % a. TS | 99,45 % a. TS |

Tabelle 7 (fortgesetzt)

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|--------------|
| 2 | Mannit | 0,91 % a. TS | 0,13 % a. TS |
| 3 | Idit | 0,03 % a. TS | 0,03 % a. TS |
| 4 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 1,60 % a. TS | 0,39 % a. TS |

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren hydriert Glucose selektiver zu Sorbit als das Vergleichsverfahren. Der Anteil an Mannit sowie anderen Nebenprodukten im Produkt ist erfindungsgemäß signifikant reduziert.

Beispiel 6:

Hydrierung von Lactulose

[0052] Die Verfahrensführung und die Vorrichtung entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0053] Die Hydrierung von Lactulose (98,96 Gew.-% Lactulose, 0,47 Gew.-% Saccharose, 0,29 Gew.-% Glucose und 0,27 Gew.-% unbekannte Saccharide, bezogen auf Trockensubstanz) gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 8

| | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|---|--|---------------------|---------------|
| 1 | β -1,3-GalPM | 46,38 % a. TS | 45,17 % a. TS |
| 2 | Lactit (β -1,4-GalPS) | 51,62 % a. TS | 52,15 % a. TS |
| 3 | Galactit | 0,93 % a. TS | 0,86 % a. TS |
| 4 | Sorbit | 0,04 % a. TS | 0,03 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 1,03 % a. TS | 1,79 % a. TS |

[0054] Das Verfahren gemäß der Erfindung führt zu einem vergleichsweise geringfügig erhöhten 1,4-GalPS- und einem vergleichsweise verminderten 1,3-GalPM-Anteil im Produkt.

Beispiel 7:

Hydrierung von Trehalulose

[0055] Die Verfahrensführung und die Vorrichtung entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0056] Das eingesetzte Edukt stellt ein Zuckergemisch der in Tabelle 9 gezeigten Zusammensetzung dar:

Tabelle 9

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|-----------------------|---------------|
| 1 | Trehalulose | 92,55 % a. TS |
| 2 | Fructose | 0,18 % a. TS |
| 3 | Glucose | 1,72 % a. TS |
| 4 | Saccharose | 0,08 % a. TS |
| 5 | Isomaltulose | 2,79 % a. TS |
| 6 | unbekannte Saccharide | 2,68 % a. TS |

[0057] Die Hydrierung gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 10

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|---------------|
| 1 | 1,1-GPM | 53,29 % a. TS | 56,74 % a. TS |
| 2 | 1,1-GPS, 1,6-GPS | 41,10 % a. TS | 38,45 % a. TS |
| 3 | Mannit | 0,02 % a. TS | 0,03 % a. TS |
| 4 | Sorbit | 1,02 % a. TS | 1,23 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 4,57 % a. TS | 3,55 % a. TS |

[0058] Im Vergleich zum Vergleichsverfahren wird ein erhöhter Anteil 1,1-GPM in der Produktzusammensetzung erzielt, während der 1,1-GPS-Anteil vermindert ist. Das gebildete 1,6-GPS stammt aus der in Resten im Edukt vorhandenen Isomaltulose.

Beispiel 8:

Hydrierung von Maltulose

[0059] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0060] Die Zusammensetzung des Edukts war wie folgt:

Tabelle 11

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|----------------|---------------|
| 1 | Maltulose | 83,43 % a. TS |
| 2 | Fructose | 5,74 % a. TS |
| 3 | Glucose | 3,87 % a. TS |
| 4 | Restsaccharide | 6,96 % a. TS |

[0061] Die Hydrierung gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 12

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|---------------|
| 1 | 1,3-GPM | 37,29 % a. TS | 44,31 % a. TS |
| 2 | 1,4-GPS (Maltit) | 41,49 % a. TS | 43,95 % a. TS |
| 3 | Sorbit | 7,36 % a. TS | 7,57 % a. TS |
| 4 | Mannit | 5,44 % a. TS | 2,93 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 7,97 % a. TS | 1,25 % a. TS |

[0062] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer verbesserten Gesamt-Ausbeute an 1,3-GPM und 1,4-GPS sowie einem höheren Anteil des Mannit-Epimers im Produkt im Vergleich zum Sorbit-Epimer.

Beispiel 9:

Hydrierung von Invertzucker

[0063] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Vergleichsverfahren verwendet einen Katalysator gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen.

[0064] Das eingesetzte Edukt stellt ein Zuckergemisch der in Tabelle 13 gezeigten Zusammensetzung dar:

Tabelle 13

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|----------------|---------------|
| 1 | Fructose | 47,30 % a. TS |
| 2 | Glucose | 49,62 % a. TS |
| 3 | Saccharose | 1,11 % a. TS |
| 4 | Restsaccharide | 1,97 % a. TS |

[0065] Die Hydrierung gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß des Vergleichsverfahrens führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 14

| Nr. | Produkt | Vergleichsverfahren | Erfindung |
|-----|--|---------------------|---------------|
| 1 | Mannit | 21,93 % a. TS | 20,49 % a. TS |
| 2 | Sorbit | 74,27 % a. TS | 75,84 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrierte Restsaccharide | 3,80 % a. TS | 3,67 % a. TS |

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem vergleichsweise geringfügig erhöhten Sorbit- und einem vergleichsweise geringfügig verminderten Mannit-Anteil im Produkt.

Beispiel 10:

Hydrierung von Zuckern mit Pulver-Katalysatoren (Slurry-Verfahren, diskontinuierliches Verfahren)

(1) Autoklavenanlage und Versuchsparameter :

[0067]

- 750 mL Laborautoklav mit induktiv betriebenem Rührwerk
- Reaktionstemperatur: 70°C
- Wasserstoffdruck : 150 bar
- Rührerdrehzahl : 600 Upm
- Zuckerlösung : 500 mL mit 30 % TS
- Katalysatormenge : ca. 25 g (feucht)
- Reaktionszeit : 22 h

(2) Ansatz:

[0068] Die Reaktionslösung (500 mL, 30 % TS) wird in den vorthermostatisierten Autoklaven nach Figur 1, allerdings ohne Korbinsatz mit modifiziertem Rührwerk, gegeben. Anschließend werden 25 g Katalysatorpulver (Katalysatorzusammensetzung entspricht der in Beispiel 1 genannten) zugefügt und dann (nicht vorher) die Rührachse eingesetzt. Nach 3maliger Inertisierung der Anlage mit Stickstoff erfolgt die Hydrierung bei 150 bar und 70°C Reaktionstemperatur. Nach 22 h wird unter Druck auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und nach Inertisierung der Anlage die Produktlösung entnommen und der Katalysator abfiltriert.

Beispiel 11:

Hydrierung eines Gemisches aus Isomaltulose und Trehalulose (bekannt aus EP 625 578 B1)

[0069] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen den in Beispiel 10 genannten.

[0070] Das Edukt stellt ein Zuckergemisch der in Tabelle 16 gezeigten Zusammensetzung dar:

Tabelle 15

| Nr. | Edukt | Gehalt |
|-----|---------------|---------------|
| 1 | Fructose | 3,73 % a. TS |
| 2 | Glucose | 2,84 % a. TS |
| 3 | Isomaltulose | 84,43 % a. TS |
| 4 | Trehalulose | 7,32 % a. TS |
| 5 | Isomaltose | 0,93 % a. TS |
| 6 | Isomelezitose | 0,47 % a. TS |
| 7 | Rest | 0,28 % a. TS |

[0071] Die Hydrierung gemäß der vorliegenden Erfindung führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 16

| Nr. | Produkt | Erfindung |
|-----|--|---------------|
| 1 | 1,1-GPM | 44,66 % a. TS |
| 2 | 1,1-GPS + 1,6-GPS | 47,46 % a. TS |
| 3 | Mannit | 1,83 % a. TS |
| 4 | Sorbit | 4,32 % a. TS |
| 5 | hydrierte und nicht-hydrier-te Nebenprodukte | 1,73 % a. TS |

[0072] Es wird ein gegenüber dem erwarteten ca. 1:1 Verhältnis von 1,1-GPM zu 1,1-GPS/1,6-GPS erhöhter 1,1-GPS/-1,6-GPS-Gehalt und ein verminderter 1,1-GPM-Gehalt im Produkt erzielt.

Beispiel 12:

Hydrierung von Isomaltulose bei unterschiedlichen stöchiometrischen Wasserstoff/Isomaltulose-Verhältnissen

[0073] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen den in Beispiel 1 genannten. Das Edukt entspricht ebenfalls dem in Beispiel 1 genannten.

[0074] In dem vorliegenden Beispiel wurde jedoch das stöchiometrische Verhältnis des eingesetzten Wasserstoffs zum eingesetzten Edukt, das heißt der Isomaltulose, variiert, wobei -wie in Figur 3 gezeigt- das Verhältnis (Gew.-%/ Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz des erhaltenen Produktgemisches) und des erhaltenen 1,1-GPM zum ebenfalls erhaltenen 1,6-GPS gezielt reguliert werden konnte. Je kleiner das stöchiometrische Verhältnis Wasserstoff/Iso- maltulose desto größer wurde das Verhältnis von 1,1-GPM zu 1,6-GPS. Durch die Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von Wasserstoff zu Isomaltulose, beispielsweise durch die Variation des Isomaltulose-Durchsatzes bei der Hydrierung, kann erfindungsgemäß gezielt die Zusammensetzung des die stereoisomeren Produkte enthaltenen Produktgemisches gesteuert werden.

Beispiel 13:

Hydrierung verschiedener Zucker und Zuckergemische mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und eines Schalen- Raney-Kupfer-Katalysators

[0075] Die Verfahrensführung und die Verfahrensapparatur entsprechen, wenn nicht anders angegeben, den in Bei- spiel 1 genannten. Als Katalysator wurde ein Katalysator folgender Zusammensetzung verwendet:

[0076] Der Katalysator ist in Form von 4 mm-Tabletten verwendet worden und besteht aus einer Kupfer/Aluminium- legierung (Cu:Al gleich 50:50 Gew.-%) und reinem Kupfer als Binder im Gewichtsverhältnis 100:15. Im Katalysatorkorb befinden sich 224,05 g Katalysator (feucht).

[0077] Als Porenbildner wurden 2,1 Gew.-% Wachspulver zugesetzt (bezogen auf das Gesamtgewicht des Kataly- sators). Nach Homogenisierung und Zwischentrocknung wurde bei 500°C calciniert (sechs Stunden). Die Druckfestig-

keit nach dem Calcinieren lag bei >300 N. Nach Aktivierung mit 20%iger Natronlauge bei 80°C für zwei Stunden wurde eine Schalendicke von 0,3 mm und eine Druckfestigkeit von >300 N erhalten. Die aktivierten Katalysatoren wurden unter Wasser gelagert.

[0078] Die Tabelle 17 verdeutlicht die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Hydrierung eines Gemisches aus im wesentlichen Isomaltulose und Trehalulose (bekannt aus z.B. EP 0 625 578 B1), von Fructose, Invertzucker und Isomaltulose mit einem Raney-Kupfer-Katalysator. In der Tabelle 17 ist die Edukt- und Produkt-Zusammensetzung in Gew.-% angegeben.

[0079] Es zeigt sich, daß bei der Hydrierung eines Gemisches aus im wesentlichen Isomaltulose und Trehalulose ein Gemisch erhalten wird, das im Vergleich zum Stand der Technik viel 1,1-GPM und wenig 1,1-GPS und 1,6-GPS enthält. Als Vergleichskatalysator gemäß dem Stand der Technik wird auf das Beispiel 2 verwiesen.

[0080] Die Hydrierung von Fructose führt zu einem Produktgemisch mit einem im Vergleich zum Stand der Technik hohen Mannit- und einem vergleichsweise geringen Sorbit-Anteil.

[0081] Die Hydrierung von Invertzucker führt zu einem Produktgemisch mit einem im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Anteil von Mannit und einem im Vergleich zum Stand der Technik verringerten Anteil von Sorbit.

[0082] Die Hydrierung von Isomaltulose führt zu einen im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Anteil von 1,1-GPM im Produkt, während der Anteil an 1,6-GPS und 1,1-GPS vergleichsweise verringert wird.

Tabelle 17

| Komponente | Isomaltulose u. Trehalulose | | Fructose | | Invertzucker | | Isomaltulose | |
|--|-----------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | Edukt Gew.-% | Produkt Gew.-% | Edukt Gew.-% | Produkt Gew.-% | Edukt Gew.-% | Produkt Gew.-% | Edukt Gew.-% | Produkt Gew.-% |
| Fructose | 3,66 | | 100,00 | 1,60 | 46,93 | 0,19 | 0,12 | |
| Glucose | 2,61 | | | 0,12 | 49,36 | 0,58 | | |
| Saccharose | 0,00 | | | | 1,71 | 0,11 | | |
| Isomaltulose | 84,09 | 0,30 | | | 0,20 | | 98,92 | 0,65 |
| Isomelezitose | 0,37 | 0,28 | | | | | | 0,04 |
| Trehalulose | 8,19 | 5,61 | | | 0,09 | | 0,63 | 0,31 |
| Isomaltose | 0,88 | | | | 0,18 | | 0,20 | |
| 1,1-GPM | | 60,79 | | | | | | 64,20 |
| 1,6-GPS+ 1,1-GPS | | 25,18 | | | | | | 34,14 |
| Erythrit | | 0,04 | | | | | | |
| Glycerin | | 0,06 | | | | | | |
| Mannit | | 2,56 | | 61,59 | | 31,59 | | 0,05 |
| Sorbit | | 3,93 | | 36,18 | | 65,74 | | 0,08 |
| Idit | | | | | | 0,04 | | |
| Galactit | | | | | | | | |
| unbekannte (hydriert und nicht hydriert) | 0,20 | 1,25 | | 0,52 | 1,53 | 1,76 | 0,13 | 0,53 |
| Summe | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Reinheit Produkt | | 86,23 | | 98,78 | | 98,19 | | 98,99 |
| Reinheit Edukt | 84,09 | | 100,00 | | 96,29 | | 98,92 | |
| Hydriertemperatur | 90°C | | 90°C | | 120°C | | 70°C | |
| Reaktionszeit | 22h | | 22h | | 22h | | 22h | |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Zuckern oder Zuckergemischen zu Zuckeralkoholen oder Zuckeralkoholgemischen, wobei die Zucker ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glucose, Isomaltose, Maltose, Lactose, Stärkehydrolysat, Fructose, Xylose, Lactulose, Trehalulose, Maltulose, Isomaltulose, Leucrose, einem Fructooligosaccharid und einem Gemisch zweier oder mehrerer dieser Zucker, wobei die Zucker oder Zuckergemische in wässriger Lösung unter einer erhöhten Temperatur von 60°C bis 150°C und einem erhöhten Druck von 50 bar bis 450 bar mit Wasserstoff unter Verwendung eines Schalenkatalysators, der ein Gemisch aus einem reinen Raney-Metall und einer Raney-Metallegierung enthält, hydriert werden und wobei der Schalenkatalysator einen katalytisch weitgehend inaktiven und als Träger wirkenden Kern und eine katalytisch aktive Schale aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das reine Raney-Metall Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Raney-Metallegierung eine Legierung aus Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen mit Aluminium, Zinn oder Silicium ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfestigkeit des Schalenkatalysators mehr als 200 N beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfestigkeit des Schalenkatalysators mehr als 300 N beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der katalytisch aktiven Schale 0,05 bis 1,0 mm beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Porenvolumen des Schalenkatalysators 0,03 bis 0,06 cm³/g beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die BET-Oberfläche 1 bis 50 m²/g beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrierung kontinuierlich, halb-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrierung im Festbett- oder Suspensionsverfahren durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erhöhte Temperatur 70° C beträgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung stereoisomere Produkte enthaltender Produktzusammensetzungen gezielt gesteuert wird, indem das stöchiometrische Verhältnis des zur Hydrierung eingesetzten Wasserstoffs zum Edukt verändert wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eduktkonzentration der Ausgangslösung auf 10 bis 70 Gew.-% eingestellt ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eduktkonzentration der Ausgangslösung auf 15 bis 50 Gew.-% eingestellt ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eduktkonzentration der Ausgangslösung auf 40 Gew.-% eingestellt ist.

Claims

1. Method of hydrogenating sugars or sugar mixtures to form sugar alcohols or sugar alcohol mixtures, the sugars

being selected from the group comprising glucose, isomaltose, maltose, lactose, starch hydrolysate, fructose, xylose, lactulose, trehalulose, maltulose, isomaltulose, leucrose, a fructo-oligosaccharide and a mixture of two or more of these sugars, said sugars or sugar mixtures being hydrogenated in aqueous solution at a raised temperature of between 60°C and 150°C and a raised pressure of between 50 bar and 450 bar with hydrogen using a shell catalyst which contains a mixture of a pure Raney metal and a Raney metal alloy, and the shell catalyst having a catalytically largely inactive core, acting as a carrier, and a catalytically active shell.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the pure Raney metal is nickel, cobalt, copper or iron.
3. Method according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** the Raney metal alloy is an alloy formed from nickel, cobalt, copper or iron with aluminium, tin or silicon.
4. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the crushing strength of the shell catalyst is more than 200 N.
5. Method according to claim 4, **characterised in that** the crushing strength of the shell catalyst is more than 300 N.
6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the thickness of the catalytically active shell is between 0.05 and 1.0 mm.
7. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the pore volume of the shell catalyst is between 0.03 and 0.06 cm³/g.
8. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the BET surface is between 1 and 50 m²/g.
9. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the hydrogenation is carried out continuously, semi-continuously or discontinuously.
10. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the hydrogenation is carried out by means of a fixed bed or suspension method.
11. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the raised temperature is 70°C.
12. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the composition of product compositions containing stereoisomeric products is purposefully controlled by altering the stoichiometric ratio of the hydrogen, used for the hydrogenation, to the educt.
13. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the educt concentration of the initial solution is set at between 10 and 70 wt-%.
14. Method according to claim 13, **characterised in that** the educt concentration of the initial solution is set at between 15 and 50 wt-%.
15. Method according to claim 13 or 14, **characterised in that** the educt concentration of the initial solution is set at 40 wt-%.

Revendications

1. Procédé d'hydrogénation de sucres ou de mélanges de sucres en alcools de sucres ou en mélanges d'alcools de sucre, les sucres étant choisis dans le groupe qui consiste en le glucose, l'isomaltose, le maltose, le lactose, l'hydrolysate d'amidon, le fructose, le xylose, le lactulose, le tréhalulose, le maltulose, l'isomaltulose, le leucrose, un oligosaccharide de fructose et un mélange de deux ou plusieurs de ces sucres, selon lequel le sucre ou le mélange de sucres est hydrogéné en solution aqueuse sous une température accrue allant de 60 à 150°C, et sous une pression accrue allant de 50 bars à 450 bars, avec de l'hydrogène, en utilisant un catalyseur en coquille qui contient un mélange à base d'un métal de Raney pur et un alliage de métal de Raney, le catalyseur en coquille possédant un noyau agissant comme support, largement inactif d'un point de vue catalytique et une

coquille catalytiquement active.

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le métal de Raney pur est du nickel, du cobalt, du cuivre ou du fer.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce que
l'alliage de métal de Raney est un alliage à base de nickel, de cobalt, de cuivre, ou de fer avec de l'aluminium, de l'étain ou du silicium.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la résistance à la pression du catalyseur en coquille s'élève à plus de 200 N.
5. Procédé selon la revendication 4,
caractérisé en ce que
la résistance à la pression du catalyseur en coquille s'élève à plus de 300 N.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
l'épaisseur de la coquille active catalytiquement s'élève à 0,05 à 1,0 mm.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
le volume des pores du catalyseur en coquille s'élève à 0,03 à 0,06 cm³/g.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la surface BET s'élève à 1 à 50 m²/g.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
l'hydrogénation est effectuée en continu, en semi-continu ou d'une manière discontinue.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
l'hydrogénation est effectuée selon un procédé en lit fixe ou selon un procédé en suspension.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la température accrue s'élève à 70°C.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la composition des préparations de produits contenant des produits stéréo-isomères est contrôlée d'une manière ciblée, en modifiant le rapport stoechiométrique de l'hydrogène utilisé pour l'hydrogénation à l'édult.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
caractérisé en ce que
la concentration en édult de la solution de départ est ajustée à 10 à 70 % en poids.
14. Procédé selon la revendication 13,
caractérisé en ce que
la concentration en édult de la solution de départ est ajustée à 15 à 50 % en poids.
15. Procédé selon la revendication 13 ou la revendication 14,
caractérisé en ce que

EP 0 854 149 B1

la concentration en éduit de la solution de départ est ajustée à 40 % en poids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

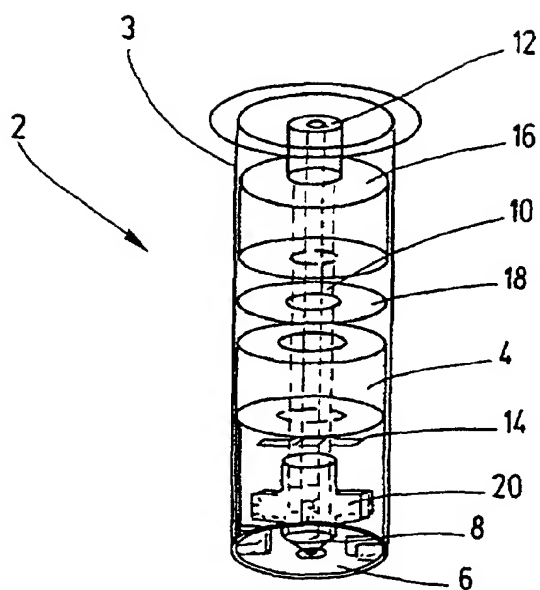


Fig. 1

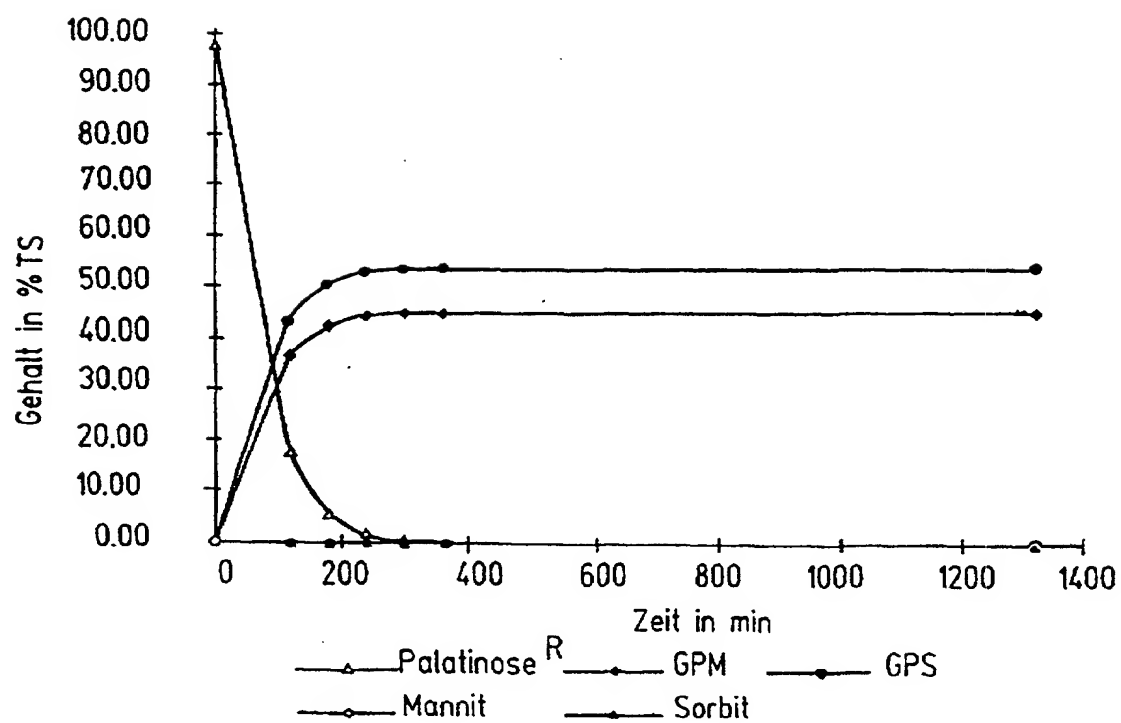


Fig. 2

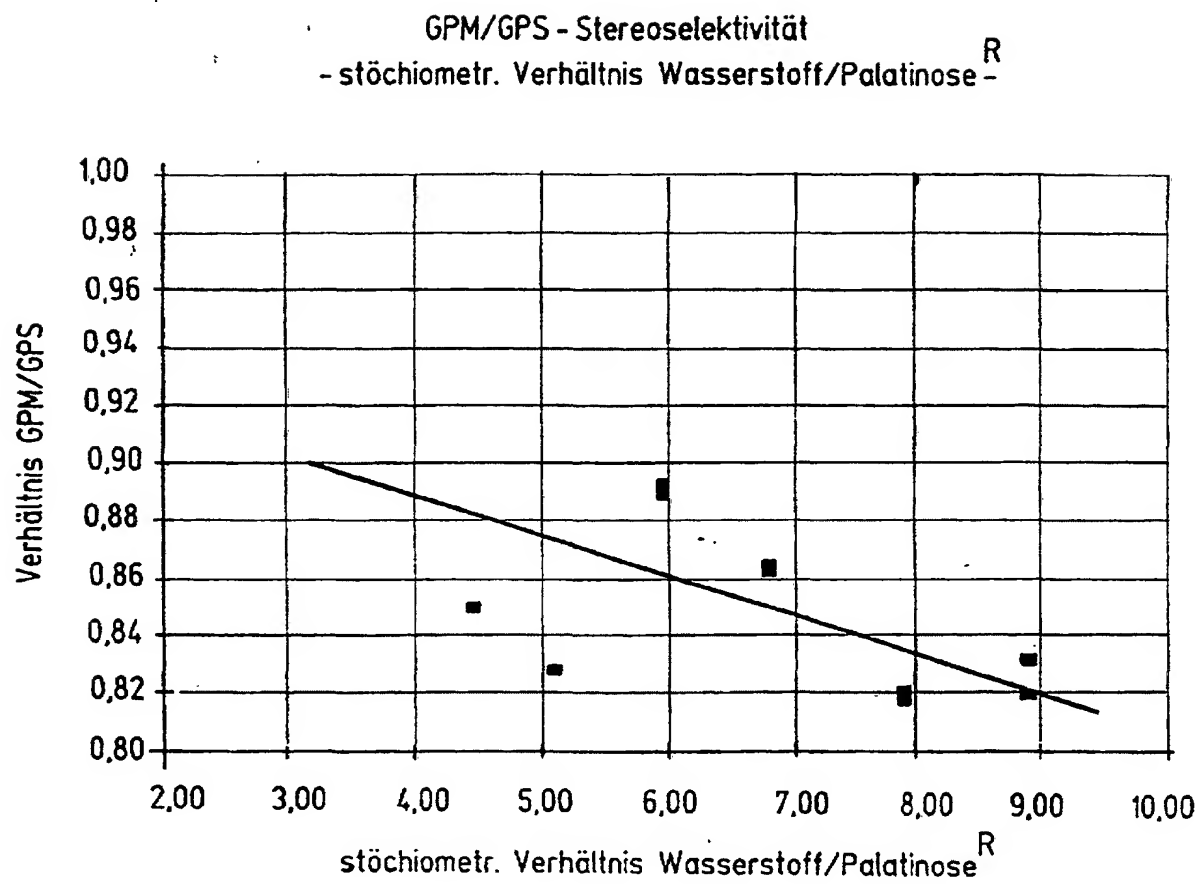


Fig. 3